

(19)日本国特許庁 (J P)

## (12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平5-238799

(43)公開日 平成5年(1993)9月17日

(51)Int.Cl. <sup>5</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 4 B 26/14		6345-4G		
B 2 9 C 43/02		7365-4F		
C 0 8 G 59/40	N J L	8416-4J		
59/42	N H Y	8416-4J		
C 0 8 L 63/00	N K T	8830-4J		

審査請求 未請求 請求項の数4(全 6 頁) 最終頁に続く

(21)出願番号	特願平4-34896	(71)出願人	000004455 日立化成工業株式会社 東京都新宿区西新宿2丁目1番1号
(22)出願日	平成4年(1992)2月21日	(72)発明者	佐々木 顕浩 茨城県日立市東町四丁目13番1号 日立化成工業株式会社茨城研究所内
		(72)発明者	安田 雅昭 茨城県日立市東町四丁目13番1号 日立化成工業株式会社茨城研究所内
		(72)発明者	細野 覚 東京都新宿区西新宿二丁目1番1号 日立化成工業株式会社内
		(74)代理人	弁理士 若林 邦彦

(54)【発明の名称】 人造大理石用エポキシ樹脂組成物、成形材料および人造大理石の製造法

## (57)【要約】

【目的】優れた成形性と成形品特性(外観、耐熱水性等)を有する人造大理石用エポキシ樹脂組成物、これを用いた成形材料および人造大理石の製造法を提供する。

【構成】(A)平均エポキシ当量が150~350であるエポキシ樹脂、(B)カルボン酸無水物、(C)四級ホスホニウム塩および(D)無機質充填剤を含有し、かつ(B)カルボン酸無水物を上記(A)のエポキシ基1当量に対して0.8~1.2当量、(C)四級ホスホニウム塩を上記(A)と(B)の総重量に対して0.1~1.0重量%および(D)無機質充填剤を上記(A)と(B)の総重量に対して100~500重量%の範囲で配合してなる人造大理石用エポキシ樹脂組成物、このエポキシ樹脂組成物を20~80℃で増粘させて半固化させた成形材料およびこの成形材料を加熱加圧下で成形する人造大理石の製造法。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 (A) 平均エポキシ当量が150～350であるエポキシ樹脂、(B) カルボン酸無水物、(C) 四級ホスホニウム塩および(D) 無機質充填剤を含有し、かつ(B) カルボン酸無水物を上記(A) のエポキシ基1当量に対して0.8～1.2当量、(C) 四級ホスホニウム塩を上記(A) と(B) の総重量に対して0.1～1.0重量%および(D) 無機質充填剤を上記(A) と(B) の総重量に対して100～500重量%の範囲で配合してなる人造大理石用エポキシ樹脂組成物。

【請求項2】 エポキシ樹脂として40℃における粘度が1000ポイズ以下である液状エポキシ樹脂と軟化点が120℃以下である固形エポキシ樹脂を併用してなる請求項1記載の人造大理石用エポキシ樹脂組成物。

【請求項3】 請求項1記載のエポキシ樹脂組成物を20～80℃で増粘させて半固化させた成形材料。

【請求項4】 請求項3記載の成形材料を加熱加圧下で成形する人造大理石の製造法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】本発明は人造大理石用エポキシ樹脂組成物、さらに詳しくは洗面台、浴槽等の住宅機器などに好適な成形性および成形品特性に優れた人造大理石用エポキシ樹脂組成物、成形材料および人造大理石の製造法に関する。

## 【0002】

【従来の技術】従来から樹脂系人造大理石として、不飽和ポリエステル系樹脂組成物やアクリル系樹脂組成物が用いられている。しかし、不飽和ポリエステル系樹脂組成物では、硬化時の収縮によって割れが発生したり、表面光沢が低下する等の問題があり、この問題を解決するために熱可塑性樹脂等の低収縮剤が添加されているが、得られる硬化物の透明性が著しく低下し、外観に劣る等の問題がある。一方、アクリル樹脂系組成物では、アクリル樹脂と充填剤との屈折率差が不飽和ポリエステル系樹脂組成物に比べて大きいため、硬化物の透明性に劣る等の問題がある。このような問題に対処するため、エポキシ樹脂を用いた人造大理石材料が提案されている(特開平2-6359号公報)。しかし、エポキシ樹脂を用いたものは、収縮率が小さく、成形品の外観に優れるが、注型法で製造されるため生産性に劣るという欠点がある。

## 【0003】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、上記従来技術の問題を解決し、優れた成形性と成形品特性(外観、耐熱水性等)を有する人造大理石用エポキシ樹脂組成物、これを用いた成形材料および人造大理石の製造法を提供するものである。

## 【0004】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、上記問題を解決するため、種々検討した結果、特定のエポキシ樹脂組成物を用いることによって、前記課題が解決されることを見出し、本発明に到達した。すなわち、本発明は、(A) 平均エポキシ当量が150～350であるエポキシ樹脂、(B) カルボン酸無水物、(C) 四級ホスホニウム塩および(D) 無機質充填剤を含有し、かつ(B) カルボン酸無水物を上記(A) のエポキシ基1当量に対して0.8～1.2当量、(C) 四級ホスホニウム塩を上記(A) と(B) の総重量に対して0.1～1.0重量%および(D) 無機質充填剤を上記(A) と(B) の総重量に対して100～500重量%の範囲で配合してなる人造大理石用エポキシ樹脂組成物、このエポキシ樹脂組成物を20～80℃で増粘させて半固化した成形材料およびこの成形材料を加熱加圧下で成形する人造大理石の製造法に関する。

【0005】本発明に用いられる(A) エポキシ樹脂としては、ビスフェノールA型エポキシ樹脂、フェノールノボラック型エポキシ樹脂、オルソクレゾールノボラック型エポキシ樹脂、脂環式エポキシ樹脂等が挙げられる。これらのうち特に硬化物の着色が少ないものが好ましい。エポキシ樹脂の平均エポキシ当量は、150～350、好ましくは250～300の範囲のものである。平均エポキシ当量が150未満では成形材料の取扱性、増粘性、半固化後の貯蔵安定性等に劣り、また平均エポキシ当量が350を超えると成形材料の取扱性、人造大理石の耐熱水性等が著しく低下する。

【0006】また本発明においては、組成物の粘度、配合時の無機質充填剤の均一分散性、材料の取扱性および成形材料の貯蔵安定性の点から、エポキシ樹脂として、40℃における粘度が1000ポイズ以下である液状エポキシ樹脂と軟化点が120℃以下である固形エポキシ樹脂を併用することが好ましい。

【0007】本発明に用いられる(B) カルボン酸無水物としては、無水フタル酸、メチルテトラヒドロ無水フタル酸、メチルヘキサヒドロ無水フタル酸、無水トリメリット酸、無水ピロメリット酸、無水マレイン酸等が挙げられる。この配合割合は(A) エポキシ樹脂のエポキシ基1当量に対して0.8～1.2当量、好ましくは0.95～1.05当量の範囲である。カルボン酸無水物が0.8当量未満では硬化物が黄色に着色して外観性能が低下し、1.2当量を超えると著しく耐熱水性が低下する。

【0008】本発明に用いられる(C) 四級ホスホニウム塩は硬化促進剤として作用し、例えばテトラヒドロホスホニウムプロマイド、テトラヒドロホスホニウムクロライド、テトラフェニルホスホニウムプロマイド、エチルトリフェニルホスホニウムプロマイド、ブチルトリフェニルホスホニウムプロマイド、ベンジルトリフェニルホスホニウムクロライド等が挙げられる。この配合割合

は(A)エポキシ樹脂と(B)カルボン酸無水物の総重量の0.1~1.0重量%、好ましくは0.15~0.50重量%の範囲である。配合量が0.1重量%未満では硬化時間が長く生産性に劣り、1.0重量%を超えると貯蔵安定性が著しく短くなる。

【0009】本発明に用いられる(D)無機質充填剤としては、水酸化アルミニウム、炭酸カルシウム、ガラス粉、シリカ等が挙げられる。この配合割合は、(A)エポキシ樹脂と(B)カルボン酸無水物の総重量の100~500重量%、好ましくは150~250重量%の範囲である。配合量が100重量%未満では材料の取扱い性、増粘性および半固化後の貯蔵安定性に劣り、500重量%を超えると成形品に透明感がなくなり、外観が著しく低下する。

【0010】本発明になるエポキシ樹脂組成物を、20~80℃で化学的または物理的に増粘させて半固化することにより成形材料を得ることができる。増粘時の温度が20℃未満では、増粘に長時間を要し、80℃を超えると増粘速度が速く、増粘終了時の粘度管理が困難になり、さらに半固化した成形材料の貯蔵安定性が低下する。本発明になる成形材料は、加熱加圧下で成形、例えばプレスを用いて140℃に加熱した金型に充填して加圧成形し、さらにこれを後硬化することによって人造大理石とされる。

【0011】

【実施例】以下、本発明を実施例により説明する。

#### 実施例1

液状ビスフェノールA型エポキシ樹脂(R140P、三井石油化学工業社製商品名)40重量部と軟化点64~74℃の固形ビスフェノールA型エポキシ樹脂(R301、三井石油化学工業社製商品名)60重量部を100℃で加熱溶解して混合後、テトラブチルホスホニウムブロマイド(PX-4B、日本化学工業社製商品名)0.7重量部を溶解したメチルヘキサヒドロ無水フタル酸(HN-5500E、日立化成工業社製商品名)56重量部と水酸化アルミニウム(H-320、昭和電工社製商品名)320重量部を加えて60℃で減圧混合した。この混合物を密閉容器に入れて40℃で5時間増粘させ、半固化した成形材料を得た。次いでこれを135~140℃に加熱した金型に投入し、10分間プレス成形した(圧力50kg<sub>t</sub>/cm<sup>2</sup>)。これを140℃/1hの条件で後硬化させて人造大理石を得た。このときの成形材料の特性および人造大理石の特性を下記のようにして調べ、その結果を表1に示した。

【0012】(1) 成形材料の取扱い性：べたつきのないものを良好とし、べたつきのあるものを不良とした。(2) 増粘性：40℃で保管した組成物の粘度が、100時間以内に3×10<sup>5</sup>(ボイズ/40℃)となったものを良好とした。粘度は、BROOKFIELD社製B型粘計で測定した。

(3) 硬化性：日新科学社製のゲル化試験機を用いて140℃で10分以内に硬化したものを良好とした。

(4) 貯蔵安定性：25℃で100時間保管した後、成形可能なものを良好とした。

(5) 人造大理石の着色：目視で着色の有無を観察した。

(6) 光沢度：スガ試験機社製デジタル変角光沢度計(UGV-5D型)を用い、60度反射率を測定した。

(7) 全光線透過率：スガ試験機社製SMカラーコンピュータ(SM-3)を用いて、人造大理石(厚さ6mm)の全光線透過率を測定した。

(8) 耐熱水性：95℃の熱水に300時間浸漬後、目視で人造大理石の外観に変化のないもの(ふくれ、白濁、クラック等)を良好とした。

#### 【0013】実施例2

表1に示す配合とした以外は実施例1と同様にして混合した後、これを密閉容器に入れて40℃で70時間増粘させ、半固化した成形材料を実施例1と同様に成形し、人造大理石を得た。成形材料および人造大理石の特性を実施例1と同様にして調べ、結果を表1に示した。

#### 実施例3

ビスフェノールA型エポキシ樹脂(R144、三井石油化学工業社製商品名、粘度：500ボイズ/40℃)100重量部、ブチルトリフェニルホスホニウムブロマイド(TPP-BB、北興化学工業社製商品名)0.5重量部を溶解したメチルヘキサヒドロ無水フタル酸(HN-5500E)67重量部および水酸化アルミニウム(H-320、昭和電工社製)330重量部を60℃で減圧混合し、この混合物を密閉容器に入れて40℃で20時間増粘させて半固化した成形材料を得た。この材料を実施例1と同様に成形し、人造大理石を得た。成形材料の特性および人造大理石の特性を実施例1と同様にして調べ、結果を表1に示した。

#### 実施例4

表1に示す配合とした以外は実施例1と同様にして混合後、密閉容器に入れて40℃で20時間増粘後、実施例1と同様に成形し、人造大理石を得た。成形材料の特性および人造大理石の特性を実施例1と同様にして調べ、結果を表1に示した。

#### 【0014】比較例1

脂環式エポキシ樹脂(セロキサイド2021、ダイセル化学工業社製商品名)100重量部、テトラブチルホスホニウムブロマイド(PX-4B)0.5重量部を溶解したメチルヘキサヒドロ無水フタル酸(HN-5500E)169重量部および水酸化アルミニウム(H-320)540重量部を25℃で減圧混合後、密閉容器に入れて40℃で70時間増粘させ、半固化した成形材料とした。この成形材料を実施例1と同様に成形し、人造大理石を得た。成形材料の特性および人造大理石の特性を実施例1と同様にして調べ、結果を表1に示した。

50 比較例2~9

表1に示す配合とした以外は実施例1と同様にして混合後、それぞれの混合物を密閉容器中で $3 \times 10^5$  ポイズ/40℃の粘度まで増粘した後、実施例1と同様に成形し人造大理石を得た。それぞれの成形材料の特性および人造大理石の特性を実施例1と同様にして調べ、結果を表1に示した。

【0015】比較例10

液状エポキシ樹脂として粘度1200ポイズ/40℃のフェノールノボラック型エポキシ樹脂(エビコート154、油化シェルエポキシ社製商品名)を用いた以外は、  
10 実施例1と同様の配合で成形材料および人造大理石を製造し、得られた成形材料および人造大理石の特性を実施例1と同様にして調べ、結果を表1に示した。

比較例11

固形エポキシ樹脂として軟化点135~150℃のビスフェノールA型エポキシ樹脂(R309、三井石油化学工業社製商品名)を用いた以外は実施例1と同様の配合で成形材料および人造大理石を製造し、得られた成形材料および人造大理石の特性を実施例1と同様にして調べ、結果を表1に示した。

比較例12

市販品のアクリル系人造大理石(コーリアン、デュボン社製商品名)の成形品特性を実施例1と同様にして調べ、結果を表1に示した。

【0016】

【表1】

表 1

項 目	実 施 例				比 較 例											
	1	2	3	4	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10 <sup>※1</sup>	11 <sup>※2</sup>	14 <sup>※3</sup>
組成 (重量部)	液状エポキシ樹脂 固形エポキシ樹脂 ヘキサヒドロ無水フタル酸 テトラブチルホスホニウム プロマイド ブチルトリアフェニル ホスホニウムプロマイド トリブフェニルホスフィン 水酸化アルミニウム	80 20 78 0.3 — — — 360	100 — 67 — — — — 330	60 40 67 — — — — 330	100 — 169 — — — — 540	— 100 35 — — — 270	60 40 50 — — — — 300	60 40 87 — — — — 370	60 40 67 — — — — 330	60 40 67 — — — — 330	60 40 67 — — — — 100	60 40 67 — — — — 900	60 40 67 — — — — —	40 60 59 0.5 — — — — 320	80 20 72 0.3 — — — — 350	— — — — — — — — —
配合比率	平均エポキシ当量 酸無水物当量/エポキシ当量 硬化促進剤量 (wt%) (エポキシ樹脂量+酸無水物量) 充満剤量 (wt%) (エポキシ樹脂量+酸無水物量)	237 1.0 1.0 0.17 200	250 1.0 1.0 0.3 200	250 1.0 1.0 0.3 200	135 1.0 0.18 200	475 1.0 0.37 200	250 0.7 0.33 200	250 1.3 0.27 200	250 1.0 0.03 200	250 1.0 0.12 200	250 1.0 0.3 200	250 1.0 0.3 60	250 1.0 0.3 540	285 1.0 0.31 200	234 1.0 0.17 200	— — — — —
成 形 材 料	材料の取扱性	良好	良好	良好	良好	不良	良好	良好	良好	良好	良好	不良	良好	不良	不良	—
	増粘性 (40℃)	良好	良好	良好	良好	不良	良好	良好	不良	良好	良好	不良	良好	良好	良好	—
	硬化性 (10min/140℃)	良好	良好	良好	良好	良好	良好	良好	不良	良好	良好	良好	良好	良好	良好	—
	貯蔵安定性 (100h/25℃)	良好	良好	良好	良好	不良	良好	良好	良好	不良	良好	良好	不良	良好	良好	—
人 造 石 の 大 特 性 理 性	人造大理石の着色	なし	なし	なし	なし	なし	あり	なし	なし	なし	あり	なし	なし	あり	なし	70
	光沢度 (%)	90	90	90	90	85	90	85	90	90	85	90	85	85	90	15
	全光線透過率 (%/6mm) 耐熱水性 (300h/95℃)	40 良好	37 良好	40 良好	40 良好	38 不良	40 不良	35 不良	40 不良	40 良好	40 良好	33 良好	45 良好	15 不良	30 良好	40 良好

\* 1 : 粘度が1200ポイズ/40℃の液状エポキシ樹脂を使用

\* 2 : 軟化点が130~150℃の固形エポキシ樹脂を使用

\* 3 : 市販のアクリル系樹脂組成物を使用

表1から、本発明の実施例1~4では、取扱性、硬化性および貯蔵安定性が良好で、成形品の外観（着色性、光沢、透明性（全光線透過率））および耐熱水性に優れることが示される。これに対し、平均エポキシ当量150~350以外のエポキシ樹脂を用いた比較例1および2、無機質充填剤の配合量が少ない比較例8、高粘度の液状エポキシ樹脂を用いた比較例10および軟化点の高い固形エポキシ樹脂を用いた比較例11では、成形材料\*50

\*の取扱性に著しく劣る。硬化促進剤の配合量が少ない比較例5では成形材料の硬化性が劣り、配合量の多い比較例6では成形材料の貯蔵安定性が劣る。酸無水物の添加量が少ない比較例3および4級ホスホニウム塩を用いていない比較例7では成形品が着色し外観に劣り、酸無水物の添加量が多い比較例4および無機質充填剤の配合量が多い比較例9では成形品の耐熱水性が著しく劣る。

【0017】

【発明の効果】本発明の人造大理石用エポキシ樹脂組成物によれば、取扱い性、硬化性および貯蔵安定性に優れ

た成形材料が得られ、またこれを用いて外観および耐熱水性に優れた人造大理石を容易に得ることができる。

---

フロントページの続き

(51)Int. Cl.<sup>5</sup>  
// B 2 9 K 63:00

識別記号

庁内整理番号

F I

技術表示箇所